

(11) N° de publication :

(A n'utiliser que pour  
le classement et les  
commandes de reproduction.)

**2.034.147**

(21) N° d'enregistrement national :

(A utiliser pour les paiements d'annuités,  
les demandes de copies officielles et toutes  
autres correspondances avec l'I.N.P.I.)

**69.03224**

# DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

1<sup>re</sup> PUBLICATION

(22) Date de dépôt..... 11 février 1969, à 10 h 15 mn.  
(41) Date de la mise à la disposition du  
public de la demande :..... B.O.P.I. — « Listes » n° 45 du 11-12-1970.

(51) Classification internationale (Int. Cl.).... **B 01 j 11/00.**  
(71) Déposant : INSTITUT FRANÇAIS DU PÉTROLE, DES CARBURANTS ET  
LUBRIFIANTS, 1 et 4, avenue de Bois-Préau, 92-Rueil-Malmaison.

Mandataire :

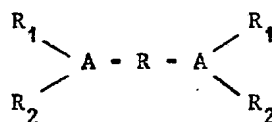
(54) Procédé de fabrication de dérivés de métaux de la première série de  
transition.

(72) Invention : Yvon Lagrange et Germain Martino.

(33) (32) (31) Priorité conventionnelle :

La présente invention a pour objet un procédé de fabrication de composés métalliques utilisables en particulier comme catalyseurs d'hydrogénation, d'hydroformylation, de codimérisation et répondant à la formule générale  $H_x X_y M L_n$  dans laquelle  $x$  et  $y$  sont des nombres pouvant prendre les valeurs 0 et 1,  $n$  est un nombre entier pouvant prendre les valeurs 1 et 2,  $X$  représente un atome d'halogène ou un anion choisi dans le groupe formé par les ions perchlorate et nitrate,  $M$  est un atome de métal de la première série de transition et plus particulièrement  $Fe, Co, Ni$ ,  $L$  est une molécule de coordinat "bidenté" c'est-à-dire : une molécule contenant au moins 2 atomes d'éléments du groupe  $V_A$  de la classification périodique tels que  $P$  et  $As$ , capables de se coordiner sur un même métal, ledit procédé étant caractérisé en ce que l'on effectue une réduction d'un composé d'un des métaux précités par l'hydrazine  $NH_2 - NH_2$  ou par un dérivé de l'hydrazine dont au moins un des atomes d'hydrogène a été remplacé par un radical hydrocarboné, renfermant de préférence de 1 à 20 atomes de carbone, cette réduction étant effectuée en présence d'au moins un coordinat tel que défini ci-dessus.

Les coordinats bidentés utilisables dans le cadre de la présente invention répondent à la formule générale :



dans laquelle les radicaux  $R, R_1$  et  $R_2$  pris isolément représentent respectivement, en ce qui concerne  $R$ , soit la simple liaison, soit un radical hydrocarboné divalent choisi dans le groupe formé par les radicaux éthylène, triméthylène et les radicaux cyclo aliphatiques et aromatiques renfermant de préférence 6 à 20 atomes de carbone et dont les 2 valences sont en position ortho, et en ce qui concerne  $R_1$  et  $R_2$  des radicaux monovalents hydrocarbonés aliphatiques cycloaliphatiques ou aromatiques renfermant de préférence 1 à 20 atomes de carbone. Ces mêmes radicaux  $R, R_1$  et  $R_2$  pris en combinaison 2 à 2 représentent des radicaux cycliques renfermant chacun, outre l'élément  $A$ , de préférence 4 à 20 atomes de carbone.  $A$  représente un atome de phosphore ou d'arsenic.

Des exemples de tels coordinats sont les diphosphines, et les diarsines telles que les suivantes :

- 1,2-bis (diphényl -phosphino) - éthane
- 1,2-bis (diphényl -phosphino) - propane
- 1,2-bis (diphényl -arsenio) - éthane
- 1,2-bis (diméthyl -phosphino) - éthane
- ortho-bis (diéthyl -phosphino) - benzène
- ortho-bis (diméthyl -phosphino) - benzène

Comme il a été dit plus haut on peut soit utiliser l'hydrazine  $\text{NH}_2\text{-NH}_2$ , soit une hydrazine substituée telle que :

- N, méthyl hydrazine ; N,N diméthyl hydrazine ; N, éthyl hydrazine ; N,N dibutyl hydrazine ; N, propyl hydrazine ; N,N' diméthyl hydrazine.

A titre d'exemples de composés  $\text{Hx Xy MLn}$  on peut citer les composés suivants :

- bis (1,2-bis (diphényl -phosphino) éthane) nickel  
bis (1,3-bis (diphényl -phosphino) propane) nickel  
10 hydrure de bis (1,2-bis (diphényl -phosphino) éthane) cobalt  
perchlorate de bis (1,2-bis (diphényl -phosphino) éthane) cobalt  
hydrure de bis o-bis(diéthyl -phosphino) benzène) cobalt  
chloro-hydrure de bis (1,2-bis (diphényl -phosphino) éthane) fer

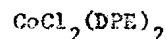
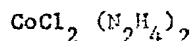
- Le composé métallique peut avantageusement être choisi parmi des sels  
15 tels que halogénures, acétates, nitrates, acétylacétonates, les quantités respectives de métal et de coordinat utilisées correspondant de préférence aux quantités théoriques nécessaires à la formation du composé  $\text{Hx Xy M Ln}$ , ou s'en écartant de préférence de moins de 10 %.

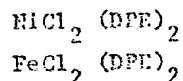
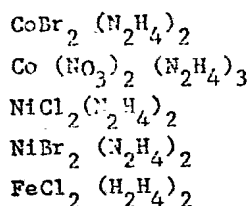
- Il est également possible d'introduire simultanément le métal et le  
20 coordinat sous la forme d'un complexe de ce métal avec le coordinat. Dans tous les cas, la quantité d'hydrazine, introduite sous forme d'hydrate d'hydrazine ou d'hydrazine substituée, sera telle que le rapport : nombre de moles d'hydrazine / nombre d'atomes de métal soit compris entre 2 et 100 ou davantage et de préférence entre 5 et 15.

- La réaction est effectuée dans un solvant de l'hydrazine ou du dérivé  
25 de l'hydrazine tel qu'un alcool et de préférence l'isopropanol tandis que la température est comprise entre 0 et 100 °C et de préférence entre 20 et 50 °C, l'atmosphère étant constituée par de l'hydrazine, un gaz inerte tel que l'azote ou argon ou éventuellement de l'oxygène.

- Suivant un autre mode de mise en oeuvre du procédé objet de la présente  
30 invention, il est possible d'introduire le métal et l'hydrazine sous la forme d'un complexe de ce métal avec l'hydrazine. Dans ce cas, la température de réaction sera comprise entre 0 et 150 °C et de préférence entre 50 et 100 °C tandis que le solvant sera choisi parmi les solvants usuels tels que les alcools, les  
35 hydrocarbures saturés, les hydrocarbures aromatiques et les éthers, en accordant toutefois la préférence au toluène.

Dans le cas d'utilisation de complexes métal-hydrazine ou métal-coordinat on pourra employer par exemple des composés tels que :





où DPE est la 1,2-bis (diphényl-phosphino) éthane.

5

Les exemples suivants donnés à titre indicatif illustrent l'invention.

#### EXEMPLE 1

On introduit dans 50 cm<sup>3</sup> d'isopropanol, 3 g de  $\text{CoCl}_2 (\text{DPE})_2$  où DPE représente le 1,2-bis (diphényl -phosphino) éthane et 1 g d'hydrate d'hydrazine. Après une heure d'agitation à 40 °C sous atmosphère d'hydrogène on obtient un précipité qui après filtration et lavage donne 2,51 g de  $\text{HCo} (\text{DPE})_2$  (formule déterminée par analyse pondérale et par analyse infrarouge) soit 90,6 % de rendement.

10

#### EXEMPLE 2

On introduit dans 100 cm<sup>3</sup> d'isopropanol, 1,78 g de Co (acétylacéto-nate)<sub>3</sub>, 8,70 g de 1,2-bis (diphényl -phosphino) éthane et 3 g d'hydrate d'hydrazine. Après 1 heure d'agitation sous atmosphère d'hydrogène, filtration et séchage, on obtient 6,85 g de  $\text{HCo} (\text{DPE})_2$ , soit 80 % de rendement.

15

#### EXEMPLE 3

Dans 20 cm<sup>3</sup> d'isopropanol on introduit 2 g de  $\text{NiCl}_2 (\text{DPE})_2$  et 0,3 g d'hydrate d'hydrazine. Après quelques minutes d'agitation à température ordinaire sous atmosphère d'azote, filtration et séchage on obtient 1,57 g de  $\text{Ni}(\text{DPE})_2$ , soit 86,5 % de rendement.

20

#### EXEMPLE 4

Dans 50 cm<sup>3</sup> de toluène on introduit 1 g de  $\text{NiCl}_2 (\text{N}_2\text{H}_4)_2$  et 4,2 g de 1,2 bis (diphényl -phosphino) éthane et l'on agite une heure à 80 °C sous atmosphère d'hydrogène.

25

On obtient des résultats identiques à ceux de l'exemple 3.

#### EXEMPLE 5

Dans 50 cm<sup>3</sup> d'isopropanol on introduit 1 g de  $\text{CoCl}_2 (\text{N}_2\text{H}_4)_2$ , 4,2 g de 1,2 bis (diphényl -phosphino) éthane et on chauffe quelques heures à 80 °C sous atmosphère d'hydrogène.

30

Les résultats obtenus sont identiques à ceux de l'exemple 2.

BAD ORIGINAL

EXEMPLE 6 à 10

En opérant de la même façon que dans l'exemple 1 on a pu préparer les composés suivants :

Exemple	Composés	Rendement
6	HCl Fe (DPE) <sub>2</sub>	50 %
7	Mn (DPE) <sub>2</sub>	80 %
8	HCl Fe (DPB) <sub>2</sub>	30 %
9	Co (DAE) <sub>2</sub> ClO <sub>4</sub>	90 %
10	Mn (DPB) <sub>2</sub>	80 %

5

DPE = 1,2 bis (diphényl -phosphino) éthane

DAE = 1,2 bis (diphényl -arsino) éthane

DPB = 0 - bis (diéthyl -phosphino) benzène

10

REVENDICATIONS

- 1 - Procédé de fabrication de composés métalliques utilisables en particulier  
comme catalyseurs d'hydrogénation, d'hydroformylation, de codimérisation  
et répondant à la formule générale  $H_x X_y M L_n$  dans laquelle x et y sont des  
5 nombres pouvant prendre les valeurs 0 et 1,  
n est un nombre entier pouvant prendre les valeurs 1 et 2.  
X représente un atome d'halogène ou un anion choisi dans le groupe formé  
par les ions perchlorate et nitrate,  
M est un atome de métal de la première série de transition et plus parti-  
10 culièrement Fe, Co, Ni,  
L est une molécule de coordinaat "bidentée" c'est-à-dire : une molécule con-  
tenant au moins 2 atomes d'éléments du groupe  $V_A$  de la classification péri-  
odique, tels que P et As, capables de se coordonner sur un même métal, ledit  
procédé étant caractérisé en ce que l'on effectue une réduction d'un com-  
posé d'un des métaux précités par l'hydrazine  $NH_2 - NH_2$  ou par un dérivé  
15 de l'hydrazine dont au moins un des atomes d'hydrogène a été remplacé par  
un radical hydrocarboné renfermant de préférence de 1 à 20 atomes de car-  
bone, cette réduction étant effectuée en présence d'au moins un coordinaat  
tel que défini ci-dessus.
- 20 2 - Procédé selon la revendication 1 suivant lequel le métal est introduit  
sous forme de complexe avec le coordinaat.
- 3 - Procédé selon la revendication 1 ou 2 caractérisé en ce que la température  
de réaction est comprise entre 0 et 100 °C.
- 4 - Procédé selon la revendication 1 ou 2 caractérisé en ce que la température  
25 de réaction est comprise entre 20 et 50 °C.
- 5 - Procédé selon la revendication 1 ou 2 caractérisé en ce que le solvant  
réactionnel est un alcool.
- 6 - Procédé selon la revendication 1 ou 2 caractérisé en ce que le solvant  
réactionnel est l'isopropanol.
- 30 7 - Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que le métal est intro-  
duit sous forme de complexe avec l'hydrazine.
- 8 - Procédé selon la revendication 7 caractérisé en ce que la température de  
réaction est comprise entre 0 et 100 °C.

BAD ORIGINAL

- 9 - Procédé selon la revendication 7 caractérisé en ce que la température de réaction est comprise entre 50 et 100°C.
- 10 - Procédé selon la revendication 7 caractérisé en ce que le solvant est choisi parmi les alcools, les hydrocarbures saturés, les hydrocarbures aromatiques et les éthers.
- 11 - Procédé selon la revendication 7 caractérisé en ce que le solvant est le toluène.
- 12 - Composés métalliques obtenus selon l'une des revendications précédentes.
- 13 - Utilisation des composés selon la revendication 12 comme catalyseurs d'hydrogénation, d'hydroformylation et de codimérisation.